



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 05 977 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 198 05 977.9  
⑳ Anmeldetag: 13. 2. 98  
㉑ Offenlegungstag: 19. 8. 99

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 09 D 5/29**  
C 09 D 183/04  
C 09 D 185/00  
C 09 D 163/00  
C 09 K 9/00  
B 05 D 7/26  
C 03 C 17/30  
C 08 J 7/04  
D 06 N 3/12  
B 44 F 1/12  
G 07 D 7/00  
E 06 B 9/24

**DE 198 05 977 A 1**

// C09D 183/06, 183/07,7/12,C09K 15/04

⑦① **Anmelder:**  
Institut für Neue Materialien gemeinnützige GmbH,  
66123 Saarbrücken, DE  
  
⑦④ **Vertreter:**  
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803  
München

⑦② **Erfinder:**  
Fries, Kira, 66583 Spiesen-Elversberg, DE; Hou,  
Lisong, Shanghai, CH; Lindenstruth, Marion, 66125  
Saarbrücken, DE; Mennig, Martin, 66287  
Quierschied, DE; Schmidt, Helmut, 66130  
Saarbrücken, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ **Photochrome Beschichtungszusammensetzung und damit beschichtete Substrate**

⑤⑦ Beschrieben wird eine photochrome Beschichtungszusammensetzung, welche als wesentliche Komponenten umfaßt:

(a) ein Silicium-haltiges Vorkondensat, das abgeleitet ist von mindestens einem hydrolysierbaren Silan A mit mindestens einem hydrolysestabilen Rest R, der über eine funktionelle Gruppe X verfügt, die eine thermisch und/oder photochemisch induzierte Polyadditions- oder Polykondensationsreaktion eingehen kann, sowie gegebenenfalls von einer oder mehreren zusätzlichen hydrolysierbaren Verbindungen von Elementen aus der Gruppe Si, Al, Ti, Zr, Ta, Nb, Sn, Zn, W und Ge;

(b) mindestens einen photochromen Farbstoff; und  
(c) mindestens einen Stabilisator.

Wenn diese Beschichtungszusammensetzung auf Substrate, wie beispielsweise solche aus transparenten Kunststoffen und Glas, aufgebracht und gehärtet wird, liefert sie einen Überzug, der sich insbesondere durch eine hohe Lichtstabilität und gute Kratzfestigkeit auszeichnet.

**DE 198 05 977 A 1**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft photochrome Beschichtungszusammensetzungen und damit versehene Substrate. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung photochrome Beschichtungszusammensetzungen, die als wesentliche Komponenten ein Silicium-haltiges Vorkondensat, mindestens einen photochromen Farbstoff und mindestens einen Stabilisator (z. B. ein Antioxidationsmittel und/oder einen UV-Absorber) umfassen. Diese Beschichtungszusammensetzungen eignen sich insbesondere für das Versehen von Substraten aus (vorzugsweise transparenten) Kunststoffen und Mineralgläsern mit einem harten, kratzbeständigen Überzug mit photochromer Langzeitwirkung.

Photochrome Komponenten bzw. Bauelemente mit ausgezeichnetem photochromem Verhalten, insbesondere über lange Zeiträume hinweg, werden heute auf vielfältigen Gebieten eingesetzt, wobei das bekannteste das Gebiet der photochromen Brillengläser ist. Momentan werden diese photochromen Substrate hergestellt, indem man durch sehr komplizierte und teure Verfahren entsprechende Kunststoffe mit organischen photochromen Substanzen versieht. Allgemein sind derartige Verfahren nicht für die Verwendung in größerem Maßstab und auf vielfältigen Gebieten geeignet. Desweiteren beschreibt C. Sanchez in J. Mater. Chem. 7(1) (1997), 61-65, den Einbau von Spiropyranen und Spirooxazinen in organisch-anorganische Matrices aus Diethoxydimethylsilan/Zirkoniumpropoxid und Methyldiethoxysilan/Triethoxysilan, ohne jedoch die Lichtstabilität dieser Systeme zu untersuchen.

Erfindungsgemäß wurde nun gefunden, daß einfach und kostengünstig herstellbare photochrome Beschichtungszusammensetzungen auf der Basis von bestimmten Silicium-haltigen Vorkondensaten, photochromen Farbstoffen und Stabilisatoren sich dazu eignen, entsprechende Substrate mit einem bemerkenswert harten und kratzbeständigen Überzug zu versehen, der Langzeit-Photochromie zeigt. Derartige Beschichtungszusammensetzungen eignen sich für eine große Zahl von Anwendungen, wie beispielsweise photochrome Brillengläser, Gläser für Sonnenbrillen, Visiere und Skibrillen, aber auch für Verglasungen aller Art, insbesondere für Dekorbedarf, Gebäude, Automobile und Flugzeuge, bei denen ein photochromer Effekt erwünscht ist (und die einer variierenden Bestrahlung mit (insbesondere Sonnen-)Licht ausgesetzt sind).

Dementsprechend stellt die vorliegende Erfindung eine photochrome Beschichtungszusammensetzung bereit, die als wesentliche Komponenten umfaßt:

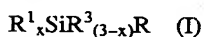
(a) ein Silicium-haltiges Vorkondensat, abgeleitet von mindestens einem hydrolysierbaren Silan A mit mindestens einem hydrolysestabilen Rest R, der über eine funktionelle Gruppe X verfügt, die eine thermisch und/oder photochemisch induzierte (gegebenenfalls katalysierte) Polyadditions- (einschließlich Polymerisations-) oder Polykondensationsreaktion eingehen kann, sowie gegebenenfalls von einer oder mehreren zusätzlichen hydrolysierbaren Verbindungen von Elementen aus der Gruppe Si, Al, Ti, Zr, Ta, Nb, Sn, Zn, W und Ge;

(b) mindestens einen photochromen Farbstoff; und

(c) mindestens einen Stabilisator, vorzugsweise ausgewählt aus Antioxidationsmitteln und UV-Absorbern.

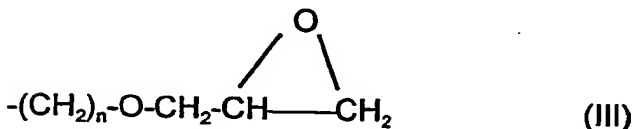
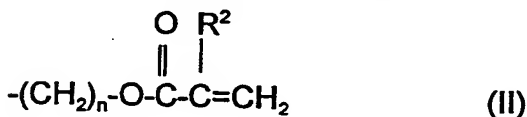
Das obige Silan A weist üblicherweise mindestens eine (und vorzugsweise eine einzige) Gruppe X auf, bei der es sich um eine Epoxy- oder (Meth)acrylgruppe handelt.

Weiter wird es besonders bevorzugt, daß das Silan A aus Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel (I) ausgewählt ist:



worin die Reste  $R^1$  gleich oder verschieden (vorzugsweise gleich) sind und ausgewählt sind aus Halogenatomen (insbesondere Cl und Br), (vorzugsweise  $C_{1-4}$ -)Alkoxygruppen und (vorzugsweise  $C_{2-6}$ -)Acylgruppen (besonders bevorzugt handelt es sich bei den Gruppen  $R^1$  um Methoxy- oder Ethoxygruppen); die Reste  $R^3$  einen (vorzugsweise unsubstituierten) Alkyl- oder Aryl-Rest (z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl und Phenyl) repräsentieren und x 1, 2 oder 3 (vorzugsweise 2 oder 3) ist.

Der bzw. die Reste R werden vorzugsweise ausgewählt aus solchen der folgenden allgemeinen Formeln (II) und (III):



worin  $R^2$  für Wasserstoff oder Methyl steht und n eine ganze Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 und insbesondere 3, ist.

Konkrete Beispiele für derartige Silane A sind 3-Glycidoxypropyltri(m)ethoxysilan und 3-(Meth)acryloxypropyltri(m)ethoxysilan.

Der photochrome Farbstoff (b) ist vorzugsweise ein solcher aus der Gruppe der Spirooxazine, Spiropyrane, Naphthopyrane (Chromene), Fulgide und Dihydroindolizine. Besonders bevorzugt werden photochrome Farbstoffe aus der Gruppe der Spirooxazine und Naphthopyrane.

Als in der vorliegenden Beschichtungszusammensetzung als Komponente (c) einsetzbare Stabilisatoren eignen sich alle Verbindungen, die in der Lage sind, den bzw. die photochromen Farbstoffe (b) in geeigneter Weise vor dem Angriff (z. B. Zersetzung) durch Strahlung (insbesondere UV-Strahlung) und/oder (aggressive) chemische Substanzen (Sauerstoff, Ozon, freie Radikale usw.) zu schützen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind Antioxidationsmittel und UV-Absorber.

Die in der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung als Stabilisatoren verwendbaren Antioxidationsmittel umfassen die dem Fachmann als Antioxidationsmittel bekannten Verbindungen. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäß eingesetzte Antioxidationsmittel jedoch aus der Gruppe der mit sterisch hindernden Gruppen substituierten Phenole, Hydrochinone, Brenzkatechine und aromatischen Amine und der organischen Phosphite und Phosphonate ausgewählt. Der Ausdruck "Phenol" soll hierbei nicht nur die einkernigen Phenole, sondern auch die zweikernigen (Bisphenole), dreikernigen (Trisphenole) und mehrkernigen sowie die Naphthole einschließen.

Die in der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung als Stabilisatoren einsetzbaren UV-Absorber schließen die dem Fachmann als UV-Absorber bekannten Verbindungen ein. Bevorzugte UV-Absorber umfassen Derivate des Benzophenons, dessen Substituenten (z. B. Hydroxy- und/oder Alkoxygruppen) sich vorzugsweise in 2- und/oder 4-Stellung befinden; substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenyl-substituierte Acrylate (Zimtsäure-Derivate) und Salicylate.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte UV-Absorber sind Naturstoffe wie 3-(5-Imidazolyl)acrylsäure (Urocansäure) und Ergosterol.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung neben den obigen wesentlichen Komponenten (a), (b) und (c) auch nanoskalige Teilchen, die vorzugsweise aus der Gruppe der Oxide, Nitride, Carbide, Silicide, Boride und Carbonitride von Al, Si, Ti, Zr, Hf, W, Ga, Nb, Ta, Sn, Zn und Ge ausgewählt sind. Unter "nanoskaligen Teilchen" werden im vorliegenden Zusammenhang Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von nicht mehr als 200 nm, vorzugsweise nicht mehr als 100 nm und besonders bevorzugt nicht mehr als 50 nm (z. B. bis zu 30 nm), verstanden.

Besonders bevorzugte nanoskalige Teilchen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind solche aus SiO<sub>2</sub> (z. B. Kieselsol).

Derartige nanoskalige Teilchen werden, wenn überhaupt, vorzugsweise in Mengen von 2 bis 100 Gewichts-% des eingesetzten Vorkondensats (a) verwendet, wobei ein Anteil von 5 bis 50 Gewichts-% noch bevorzugter ist.

Vorzugsweise sind die Komponenten (a), (b) und (c) der vorliegenden Beschichtungszusammensetzung bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Komponenten in solchen Mengen anwesend, daß die Komponente (b) 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gewichts-% ausmacht und die Komponente (c) 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2,5 Gewichts-% ausmacht.

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung detailliert und unter Bezugnahme auf bevorzugte Ausführungsformen derselben näher erläutert.

Wie bereits oben erwähnt, ist das in der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung einzusetzende Siliciumhaltige Vorkondensat vorzugsweise von mindestens einem hydrolysierbaren Silan A mit Epoxy- oder (Meth)acrylatgruppe X abgeleitet.

Die Formulierung auf Epoxy-Basis umfaßt ein von einem Silan A mit Epoxygruppe X abgeleitetes Vorkondensat sowie gegebenenfalls eine oder mehrere andere Komponenten, die vorzugsweise ausgewählt sind aus rein organischen Verbindungen mit Epoxygruppe (vorzugsweise mit zwei oder mehr Epoxygruppen), zusätzlichen organischen Verbindungen, die über funktionelle Gruppen verfügen, die mit Epoxygruppen reaktiv sind, hydrolysierbaren Silanen mit Alkyl- oder fluorierten Alkylgruppen, zusätzlichen Metallalkoxiden, den oben erwähnten nanoskaligen Teilchen und Härtungsmitteln. Gegebenenfalls wird der Beschichtungsformulierung auch ein Tensid zugesetzt.

Das am meisten bevorzugte Silan A auf Epoxy-Basis ist 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan. Konkrete Beispiele für andere bevorzugte Silane mit Epoxygruppe sind 3-Glycidoxypropylmethyldiethoxysilan, 3-Glycidoxypropyldimethylethoxysilan, 3-Glycidoxypropyldimethylmethoxysilan, 3-Glycidoxypropylmethyldimethoxysilan, 3,4-Epoxybutyltrimethoxysilan und 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan.

Bevorzugte Beispiele für die oben erwähnten rein organischen Verbindungen mit Epoxygruppe sind Bisphenol A-Diglycidylether, 2,2-Bis(4-(2,3-epoxypropoxy)cyclohexyl)propan, 1,4-Butandiol diglycidylether, 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 4-Epoxyethyl-1,2-epoxycyclohexan, Ethylenglycoldiglycidylether, Triglycidylglycerin, Cresylglycidylether, Neopentylglycoldiglycidylether, 1-(2,3-Epoxypropoxy)-4-[N, N-bis(2,3-epoxypropyl)amino]benzol, Bis(4-[N,N-bis(2,3-epoxypropyl)amino]phenyl)methan, Triglycidylisocyanurat, Phenylglycidylether, 5,5-Dimethyl-1,3-bis(2,3-epoxypropyl)-2,4-imidazolidindion, Heptafluorpropyl-1,3-bis[2-(2,3-epoxypropoxy)-hexafluor-2-propyl]benzol, 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-5,5-spiro-3,4-epoxy-cyclohexan-meta-dioxan, Styroloxid, Butadiendioxid, Divinylbenzoldioxid, Diglycidylether, Poly(propylenglycol)bis(2,3-epoxypropylether), Bis(3,4-epoxycyclohexyl)adipat, 3-Bis[(2,3-epoxypropoxymethyl)methoxyl]-1,2-propandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-bis(2,3-epoxypropylether) und Hexahydrophthalsäurediglycidylether. Besonders bevorzugte Verbindungen aus der genannten Gruppe sind cycloaliphatische oder aliphatische Verbindungen wie 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat oder Bis(3,4-epoxycyclohexyl)adipat. Diese Verbindungen werden insbesondere auf Grund ihrer im Vergleich zu aromatischen Verbindungen verbesserten UV-Stabilität bevorzugt.

Organische Verbindungen, wie beispielsweise Phenole, können in die Beschichtungszusammensetzung als Vernetzungsmittel eingeführt werden. Die zu diesem Zweck am häufigsten eingesetzten Verbindungen sind Bisphenol A, (4-Hydroxyphenyl)adamantan, Hexafluorbisphenol A, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)perfluorpropan, 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)fluoren, 1,2-Bis-3-(hydroxyphenoxy)ethan, 4,4'-Hydroxyoctafluor-biphenyl und Tetraphenolethan.

Für die Modifizierung mit Alkyl-substituierten Alkoxysilanen können beispielsweise die folgenden Verbindungen eingesetzt werden: Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan, Tetra-n-butoxysilan, Cyclohexyltrimethoxysilan, Cyclopentyltrimethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Phenylethyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, n-Propyltrimethoxysilan, Cyclohexylmethyldimethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Diisopropyldimethoxysilan, Phenylmethyldimethoxysilan, Phenylethyl triethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Phenylmethyldiethoxysilan und Phenyldimethylethoxysilan.

Fluorierte Silane werden insbesondere dann in die Beschichtungszusammensetzung eingeführt, wenn eine niedrige Oberflächenenergie der Beschichtung gewünscht ist, die zu schmutz- und wasserabweisenden Eigenschaften führt. Beispiele für zu diesem Zweck geeignete Silane sind solche, die über direkt an Silicium gebundene fluorierte Alkyl-Reste mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen verfügen, wobei die Kohlenstoffatome in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung zum Silicium vorzugsweise keine Fluoratome tragen, z. B. (Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)methyldiethoxysilan, (Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)triethoxysilan, (Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)methyldiethoxysilan und (Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)triethoxysilan.

Beispiele für andere hydrolysierbare Verbindungen, die zur Herstellung des Siliciumhaltigen Vorkondensats (a) herangezogen werden können, sind insbesondere die Alkoxide (vorzugsweise mit  $C_{1-4}$ -Alkoxygruppen) von Aluminium, Titan, Zirkonium, Tantal, Niob, Zinn, Zink, Wolfram und Germanium. Konkrete Beispiele für derartige Verbindungen sind Aluminium-sek.-butylat, Titanisopropoxid, Titanpropoxid, Titanbutoxid, Zirkoniumisopropoxid, Zirkoniumpropoxid, Zirkoniumbutoxid, Zirkoniummethoxid, Tantalethoxid, Tantalbutoxid, Niobethoxid, Niobbutoxid, Zinn-t-butoxid, Wolfram(V)ethoxid, Germaniummethoxid, Germaniumisopropoxid und Di-sek.-butoxyaluminotriethoxysilan.

Insbesondere bei den reaktionsfähigeren Alkoxiden (z. B. von Al, Ti, Zr usw.) kann es sich empfehlen, diese in komplexierter Form einzusetzen, wobei Beispiele für geeignete Komplexierungsmittel zum Beispiel ungesättigte Carbonsäuren und  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen, wie z. B. Methacrylsäure, Acetylaceton und Acetessigsäurethylester, sind.

Die bereits oben erwähnte Einverleibung von nanoskaligen (anorganischen) Teilchen in die Beschichtungszusammensetzung führt zu einer verbesserten Kratzfestigkeit und Stabilität des resultierenden Überzuges und erlaubt auch die Herstellung dickerer Überzüge. Zusätzlich kann auf diese Weise der Brechungsindex des Überzuges eingestellt werden. Beispiele für erfindungsgemäß geeignete nanoskalige Teilchen sind solche aus  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $SnO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$  und  $GeO_2$ , wobei solche aus  $SiO_2$  besonders bevorzugt werden.

Die Überzüge auf Epoxy-Basis werden vorzugsweise thermisch gehärtet. Für diesen Zweck geeignete Härtungsmittel sind insbesondere Imidazole, Amine und Säureanhydride. Wenn Imidazole als Härtungsmittel eingesetzt werden sollen, ist 1-Methylimidazol besonders bevorzugt. Andere bevorzugte Beispiele für Imidazol-Härtungsmittel sind 2-Methylimidazol und 2-Phenylimidazol. Beispiele für Härtungsmittel aus der Gruppe der primären, sekundären und tertiären Amine sind Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,6-Diaminohexan, 1,6-Bis(dimethylamino)hexan, Tetramethylthylendiamin,  $N,N,N',N'$ -Pentamethyldiethylentriamin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, Cyclohexan-1,2-diamin, 2-(Aminomethyl)-3,3,5-trimethylcyclopentylamin, 4,4'-Diaminocyclohexylmethan, 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan, Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan, 1,8-Diamino-p-methan, 3-(Aminoethyl)-3,3,5-trimethylcyclohexylamin (Isophorondiamin), Piperazin, Piperidin, Urotropin, Bis(4-aminophenyl)methan und Bis(4-aminophenyl)sulfon. Die als Härtungsmittel eingesetzten Amine können auch mit Silanen funktionalisiert sein. Beispiele hierfür sind N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, Aminopropyltrimethoxysilan und Aminopropyltriethoxysilan. Zusätzlich können Bortrifluorid-Addukte von Aminen, wie beispielsweise  $BF_3$ -Ethylamin, eingesetzt werden. Weiter kann die Härtung mit Hilfe von Säureanhydriden (vorzugsweise in Kombination mit tertiären Aminen) wie Methylbicyclo[2.2.1]hepten-2,3-dicarbonsäureanhydrid, Hexahydronaphthalindicarbonsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und 1,2-Cyclohexandicarbonsäureanhydrid bewerkstelligt werden.

Wie oben erwähnt, kann der Beschichtungsfarmulierung auch ein Tensid zugesetzt werden. Dies verhindert die Aggregation der Farbstoff-Moleküle im Überzug. Weiter können der Beschichtungszusammensetzung selbstverständlich auch organische Lösungsmittel zugesetzt werden, um deren Viskosität den Anforderungen des eingesetzten Beschichtungsverfahrens (z. B. Tauchen, Sprühen, Streichen, Schleudern usw.) anzupassen.

Eine weitere bevorzugte Beschichtungszusammensetzung ist eine solche auf Acrylat- bzw. Methacrylat-Basis, d. h. eine solche, die ein Vorkondensat auf der Basis eines Silans A mit einer (Meth)acrylatgruppe X enthält. Eine derartige Beschichtungszusammensetzung kann unter Verwendung derselben zusätzlichen Materialien hergestellt werden, wie sie bereits oben in Verbindung mit der Beschichtungszusammensetzung auf Epoxy-Basis beschrieben worden sind.

Konkrete (und bevorzugte) Beispiele für Silane A mit (Meth)acrylatgruppe X sind 3-(Meth)acryloxypropyltrimethoxysilan, 3-(Meth)acryloxypropylmethyldimethoxysilan, 2-(Meth)acryloxyethyltrimethoxysilan und 2-(Meth)acryloxyethylmethyldimethoxysilan. Unter diesen wird 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan besonders bevorzugt.

Beispiele für im Falle von Beschichtungszusammensetzungen auf (Meth)acrylat-Basis nützliche Vernetzungsmitteln sind Bisphenol A-Bisacrylat, Bisphenol A-Bismethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Neopentylglycoldimethacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, Diethylenglycoldiacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldiacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycoldiacrylat, Tetraethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldiacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, 2,2,3,3-Tetrafluor-1,4-butandiol-diacrylat und -dimethacrylat, 1,1,5,5-Tetrahydroperfluoropentyl-1,5-diacrylat und -dimethacrylat, Hexafluorbisphenol A-Diacrylat und -Dimethacrylat, Octafluorhexandiol-1,6-diacrylat und -dimethacrylat, 1,3-Bis(3-methacryloxypropyl)tetrakis(trimethylsiloxy)disiloxan, 1,3-Bis(3-acryloxypropyl)tetrakis(trimethylsiloxy)disiloxan, 1,3-Bis(3-methacryloxypropyl)tetramethyldisiloxan und 1,3-Bis(3-acryloxypropyl)tetramethyldisiloxan.

Die Beschichtungszusammensetzungen auf (Meth)acrylat-Basis werden vorzugsweise mit Hilfe von thermischen Katalysatoren gehärtet. Beispiele hierfür sind die herkömmlichen thermischen Polymerisationsinitiatoren, wie beispielsweise Azobisisobutyronitril, Diacylperoxide (z. B. Dibenzoylperoxid und Dilauroylperoxid), Peroxodicarbonate, Alkylperester, Perketale, Alkyl- oder Arylperoxide, Ketonperoxide und Hydroperoxide.

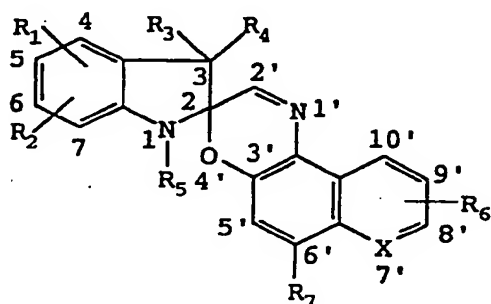
Die Komponente (a) der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung kann beispielsweise erhalten werden durch ein Verfahren, wie es beispielsweise in "Journal of Sol-Gel Science and Technology" (1994), Band 2, S. 635-639 beschrieben ist.

Die (vorzugsweise eingesetzten) nanoskaligen Teilchen können in Form von redispersierbaren Pulvern oder in Form von kolloidalen Suspensionen zugesetzt werden.

Die bevorzugten photochromen Verbindungen (b), die für die Zwecke der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, sind photochrome Verbindungen, die zur Klasse der Spirooxazine oder Naphthopyrane (Chromene) gehören.

Beispiele für besonders bevorzugte photochrome Verbindungen, die der Klasse der Spirooxazine angehören, sind die-

jenigen mit der folgenden allgemeinen Formel (IV):



(IV)

worin

$R_1$  und  $R_2$ , gleich oder verschieden voneinander, für Wasserstoff, Halogen (z. B. Chlor, Brom oder Fluor),  $C_{1-5}$ -Alkoxy, Nitro, Cyano und lineares oder verzweigtes  $C_{1-5}$ -Alkyl (gegebenenfalls mit einem oder mehreren Substituenten aus der Gruppe der Halogenatome wie Chlor, Brom und Fluor,  $C_{1-5}$ -Alkoxy-,  $C_{1-5}$ -Alkylthio-,  $C_{1-5}$ -Carboxyalkyl- und Cyano-

gruppen substituiert) stehen; und

$R_1$  und  $R_2$  an irgendeine der 4-, 5-, 6- und 7-Stellungen der Indolin-Einheit geknüpft sein können;

$R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander für eine lineare oder verzweigte  $C_{1-5}$ -Alkylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe stehen; oder

$R_3$  und  $R_4$  zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie geknüpft sind, eine  $C_{4-8}$ -Cycloalkylgruppe bilden können;

$R_5$  eine Phenylgruppe, Benzylgruppe oder Allylgruppe oder eine lineare oder verzweigte  $C_{1-5}$ -Alkylgruppe darstellt, die gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogenatomen (z. B. Chlor, Brom und Fluor) und/oder einer oder mehreren

$C_{1-5}$ -Alkoxygruppen,  $C_{1-5}$ -Alkylthiogruppen,  $C_{1-5}$ -Carboxyalkylgruppen oder Cyanogruppen substituiert sein kann;

$R_6$  ein Wasserstoffatom, Halogenatom (wie z. B. Chlor, Brom oder Fluor) oder eine Gruppe repräsentiert, die ausgewählt ist aus:  $C_{1-5}$ -Alkoxygruppen,  $C_{1-5}$ -Alkylthiogruppen,  $C_{1-5}$ -Carboxyalkylgruppen, Nitrogruppen und Cyanogruppen; und

linearen oder verzweigten  $C_{1-5}$ -Alkylgruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können mit einem oder mehreren Halogenatomen, wie beispielsweise Chlor, Brom und Fluor, und/oder einer oder mehreren  $C_{1-5}$ -Alkoxygruppen,  $C_{1-5}$ -Al-

kylthiogruppen,  $C_{1-5}$ -Carboxyalkylgruppen und Cyanogruppen; oder

$R_6$  einen kondensierten aromatischen oder heterocyclischen Ring darstellt; und

$R_6$  sich in irgendeiner der 7'-, 8'-, 9'- und 10'-Stellungen des Naphthalin-Restes befinden kann, wenn es von Wasserstoff oder einem kondensierten aromatischen oder heterocyclischen Ring verschieden ist;

$R_7$  für Wasserstoff oder eine Gruppe  $-NR_8R_9$  steht, in welcher  $R_8$  und  $R_9$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine lineare oder verzweigte  $C_{1-5}$ -Alkylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe repräsentieren; oder  $R_8$  und

$R_9$  zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie geknüpft sind, eine monocyclische oder polycyclische Struktur mit 5 bis 12 Gliedern, die gegebenenfalls ein weiteres aus Stickstoff und Sauerstoff ausgewähltes Heteroatom enthält, bilden;

und

X für CH oder N steht.

Bevorzugte photochrome Verbindungen aus der Klasse der Spirooxazine, die sich zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung eignen, sind diejenigen mit den folgenden Substituenten in der allgemeinen Formel (IV):

$R_1$  und  $R_2$  stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Methylgruppe;

$R_3$  und  $R_4$  stehen beide für eine Methylgruppe oder repräsentieren zusammengekommen eine Cyclohexylgruppe;

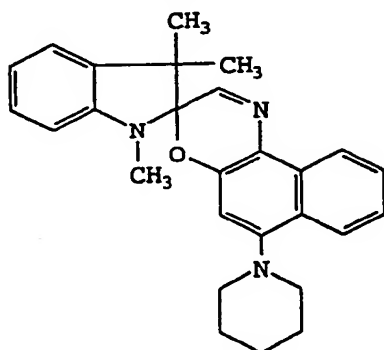
$R_5$  ist eine Methylgruppe;

$R_7$  steht für ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe  $-NR_8R_9$ , worin  $R_8$  und  $R_9$  zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie geknüpft sind, einen Piperidyl-, Morpholyl-, Pyrrolidyl- oder Hexamethylenamin-Ring bilden;

$R_6$  bedeutet ein Wasserstoffatom, eine Nitrogruppe oder eine Oxomethyl-, Oxoethyl- oder Oxophenylgruppe; und

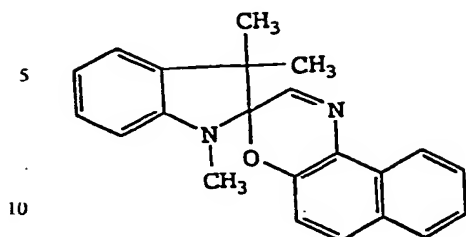
X repräsentiert CH.

Konkrete Beispiele für Verbindungen der obigen Formel (IV) sind 1,3,3-Trimethyl-6'-piperidino-spiro-[indolino-2,3-(3H)-naphtho-(2,1-b)-(1,4)-oxazin], das unter der Handelsbezeichnung Variacrol Red PNO von Great Lakes Chemical Italia S.r.l. erhältlich ist und die folgende Formel aufweist:

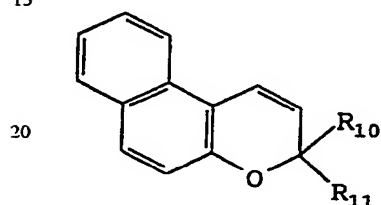


sowie 1,3,3-Trimethyl-spiro-[indolino-2,3-(3H)-naphtho-(2,1-b)-(1,4)-oxazin], das unter der Handelsbezeichnung Va-

riacrol Blue A von Great Lakes Chemical Italia S.r.l. erhältlich ist und die folgende Formel aufweist:



Beispiele für photochrome Verbindungen, die zur Klasse der Chromene (Naphthopyrane) gehören und für die Zwecke der vorliegenden Erfindung nützlich sind, sind diejenigen mit der folgenden allgemeinen Formel (V):



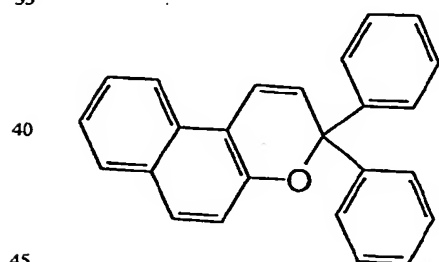
(V)

worin

$R_{10}$  und  $R_{11}$  unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine lineare oder verzweigte  $C_{1-5}$ -Alkylgruppe, eine Phenylgruppe, die mit 1 bis 5 Halogenatomen (z. B. Fluor, Chlor oder Brom) substituiert sein kann, oder eine Cyclopropylgruppe stehen; oder  $R_{10}$  und  $R_{11}$  zusammengekommen eine alicyclische  $C_5$ - oder  $C_6$ -Gruppe oder eine Adamantylgruppe darstellen.

Bevorzugte photochrome Verbindungen aus der obigen Klasse der Chromene sind diejenigen der allgemeinen Formel (V), in welcher  $R_{10}$  und  $R_{11}$  für eine unsubstituierte Phenylgruppe stehen.

Ein konkretes Beispiel für eine photochrome Verbindung aus der Klasse der Chromene mit der obigen Formel (V) ist 2,2-Diphenyl-5,6-benzo-(2)-chromen, das unter der Handelsbezeichnung Variacrol Yellow L von Great Lakes Chemical Italia S.r.l. erhältlich ist und die folgende Formel aufweist:



Erfindungsgemäß als Stabilisatoren einsetzbare Antioxidationsmittel und UV-Absorber wurden bereits oben erwähnt. Konkrete Beispiele hierfür sind 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT), Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)methan (BDPM), Tetrafluorhydrochinon, Ergosterol und Urocansäure sowie (gegebenenfalls) substituierte Triphenylphosphite (z. B. Trinonylphenylphosphit (TNPP)).

Selbstverständlich können auch andere Stabilisatoren je nach den konkreten Gegebenheiten zu besonders wünschenswerten Ergebnissen führen. Beispiele für derartige Stabilisatoren sind N,N'-disubstituierte p-Phenylendiamine, Diphenylamin-Derivate, Aminophenol-Derivate, Phenyl-benzyl-harnstoffe, Aldehyd-Amin-Kondensationsprodukte (z. B. Heterocyclen), Keton-Amin-Kondensationsprodukte (z. B. Heterocyclen), Schwefel-Verbindungen wie Mercaptane (Alkylmercaptane, Mercaptobenzimidazol), Thioether (Thiobisphenole, Thiobisalkancarbonsäureester), Disulfide (z. B. Dialkylsulfide), Dithiocarbamate, Derivate der Dithiophosphorsäure, Thiobisphenole, Schwefel-haltige Amine, Tocopherol, Octyl- und Dodecylgallat, Ascorbinsäure, Milchsäure, Citronensäure und Weinsäure sowie deren Salze und dergleichen.

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen photochromen Beschichtungszusammensetzung soll im folgenden an einem konkreten Beispiel unter Verwendung von 3-Glycidoxypentyltrimethoxysilan als Silan A veranschaulicht werden.

Die Herstellung beginnt mit einer 2-stündigen Vorhydrolyse des 3-Glycidoxypentyltrimethoxysilans (GPTMS) mit verdünnter Salzsäure bei Raumtemperatur. Unter Rühren bei Raumtemperatur wird eine Lösung von Bisphenol A in Ethylalkohol dem vorhydrolysierten GPTMS zugesetzt, worauf 1-Methylimidazol dazugegeben wird. Darauf wird noch 1 Stunde weiter bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe der photochromen Verbindung, des Stabilisators und eines Tensids, um eine bessere Dispergierung der photochromen Verbindung zu erzielen, wird weitere 30 Minuten lang gerührt, was zu einer Lösung führt, die sich für die Beschichtung von Gegenständen aus Kunststoffen und Glas eignet.

Wenn organische Epoxy-Verbindungen, andere Silan-Verbindungen, Alkoxide von von Silicium verschiedenen Elementen und/oder anorganische nanoskalige Teilchen und dergleichen zusätzlich in die Beschichtungszusammensetzung eingeführt werden sollen, werden gegebenenfalls modifizierte Syntheseverfahren eingesetzt. Zum Beispiel können zu-

sätzliche Silan-Komponenten mit Ausnahme von Fluoralkylsilan-Verbindungen zusammen mit den Silanen auf Epoxy-Basis einer Vorhydrolyse unterzogen werden. Danach können zusätzliche Epoxide, wie Bis(3,4-epoxycyclohexyl)adipat oder 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, und von Bisphenol A verschiedene organische Verbindungen zugesetzt werden. Wenn der Beschichtungszusammensetzung Trialkoxysilane mit fluorierter Alkylgruppe einverleibt werden sollen, werden diese Silane vorzugsweise zugegeben, nachdem die anderen Silan-Komponenten vorhydrolysiert worden sind.

Dadurch bilden sich zwei Phasen. Darauf wird die Wassermenge zugegeben, die für die halbstöchiometrische Hydrolyse der fluorierten Alkoxysilane erforderlich ist, und die Mischung wird zumindest solange gerührt, bis sie nur noch eine Phase zeigt. Dieses Verfahren stellt eine homogene Verteilung des fluorierten Silans sicher und ist vor allem deshalb zu empfehlen, da fluorierte Alkoxysilane in der Regel schneller als die anderen eingesetzten Silan-Komponenten hydrolysieren. Gegebenenfalls können der Beschichtungszusammensetzung Alkoxide von anderen Elementen zugesetzt werden. Im Falle der Alkoxide, die schneller hydrolysieren als vergleichbare Silicium-Verbindungen, werden diese vorzugsweise in Form von komplexierten Vorstufen eingesetzt, um eine Ausfällung der entsprechenden Oxide während der Hydrolyse zu verhindern. Wie bereits oben erwähnt, sind für diesen Zweck geeignete Komplexierungsmittel beispielsweise Methacrylsäure, Acetylaceton und Acetessigsäureethylester.

Nanoskalige Teilchen, wie beispielsweise die oben erwähnten, können der Beschichtungszusammensetzung zugegeben werden, um dem Überzug zusätzliche Härte zu verleihen. Um eine Agglomeration der Teilchen im Beschichtungssol zu verhindern, werden die Oberflächen der Teilchen vorzugsweise mit geeigneten Stabilisatoren modifiziert. Bevorzugt werden solche nanoskaligen Teilchen in die Beschichtungszusammensetzung eingeführt, die im Handel in Form von redispersierbaren Pulvern oder kolloidalen Lösungen in Alkoholen erhältlich sind. Besonders nützlich für die Ziele der vorliegenden Erfindung sind  $\text{SiO}_2$ -Teilchen in Methanol und Isopropanol, die im Handel von Nissan Chemical erhältlich sind (MA-ST, IPA-ST). Die nanoskaligen Teilchen werden der Beschichtungszusammensetzung vorzugsweise nach der Vorhydrolyse des Silans A zugesetzt. Das alkoholische  $\text{SiO}_2$ -Sol, dem ein zusätzlicher Sol-Stabilisator (z. B. Tetrahexylammoniumhydroxid) zugesetzt wurde, wird mit dem vorhydrolysierten Epoxysilan vermischt und das Lösungsmittel wird darauf im Vakuum ganz oder teilweise abgezogen. Vorzugsweise geht man so vor, daß zunächst separat eine Mischung von nanoskaligen Teilchen in Silan A (z. B. auf Epoxy-Basis) hergestellt wird und dann die geeignete Menge der nanoskaligen Teilchen in dieser Form der bzw. den vorhydrolysierten Silan-Komponente(n) der Beschichtungszusammensetzung zugesetzt wird.

Die auf die Substrate aufgetragenen Beschichtungszusammensetzungen können durch eine Vielzahl von möglichen Härtungsmitteln, wie sie bereits oben angegeben wurden, gehärtet werden. Im Falle der Epoxysilane werden Amine bevorzugt, da diese im Vergleich zu Anhydriden zu niedrigeren Härtungstemperaturen führen. Wenn Imidazole als Härtungsmittel eingesetzt werden, ist 1-Methylimidazol besonders bevorzugt. Weitere Härtungsmittel, die sich für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders eignen, sind aliphatische und cycloaliphatische Amine. Aliphatische Amine, die primäre Aminogruppen enthalten, sind sehr reaktiv und führen zu kurzen Topfzeiten. Deshalb werden cycloaliphatische Amine wie Isophorondiamin oder Menthandiamin und tertiäre Amine wie Tetramethylethyldiamin besonders bevorzugt. Da diese Verbindungen reaktiver sind als die Imidazole, werden sie der Beschichtungszusammensetzung möglichst erst kurz vor der Beschichtungsoperation zugesetzt.

Gegebenenfalls kann die Beschichtungsformulierung mit Lösungsmitteln wie Alkoholen (Methanol, Ethanol) verdünnt werden, um die Viskosität der Beschichtungszusammensetzung an die Anforderungen des konkret eingesetzten Beschichtungsverfahrens anzupassen.

Selbstverständlich können im Fall der Silane A mit (Meth)acrylatgruppen und anderer Silane mit geeigneten Gruppen X zu den gerade für den Fall der Epoxysilane geschilderten Verfahren analoge Verfahren eingesetzt werden, um die Beschichtungszusammensetzung herzustellen.

Wie bereits oben erwähnt, werden die hergestellten Beschichtungszusammensetzungen auf für den Fachmann herkömmliche Art und Weise auf die entsprechenden Substrate aufgebracht und anschließend je nach Anwesenheit der funktionellen Gruppen und der Härtungskatalysatoren thermisch und/oder photochemisch gehärtet. Besonders bevorzugte Beschichtungsverfahren sind Tauchen, Walzenbeschichtung, Sprühbeschichtung und Schleuderbeschichtung.

Die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung eignet sich insbesondere für das Versehen von (vorzugsweise transparenten) Substraten aus Kunststoff oder Glas mit einem photochromen Überzug. Weitere geeignete Substratmaterialien sind Papier, Textilien, Metall, Holz und Stein.

Noch konkreter eignen sich die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen z. B. für folgende Anwendungen:

- für Verglasungen von Fortbewegungsmitteln aller Art (Schiffe, Schienenfahrzeuge, Automobile, Flugzeuge)
- für Architekturverglasungen aus Glas und Kunststoff im Innen- und Außenbereich einschließlich Raumteiler
- für Beschichtung von Folien aller Art
- für Sehhilfen und als Sicht- bzw. Blendschutz (Brillen, Sonnenbrillen, Sportbrillen, Helmvisiere, Kontaktlinsen)
- zur Kennzeichnung von Papier (Banknoten, Dokumente), von Ausweisen, Kredit- und Scheckkarten und anderen wertvollen Gegenständen
- für optische Elemente mit selbstregelnder Transmission (Linsen, Gradientenlinsen, Filter)
- als Dekorationselemente auf Leuchten, Textilien, Möbeln, Spielzeug, Fassaden, Fahrzeugen (photochromer Lack)
- für Erzeugnisse aus Keramik und Porzellan (Fliesen, Geschirr).

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung.



## Beispiel 1

Eine Mischung von 236,34 g (1 Mol) 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (GPTMS) und 27,122 g 0,1 n Salzsäure wurde bei Raumtemperatur unter Rühren 2 Stunden lang vorhydrolysiert.

5 Einer Mischung von 10,54 g des obigen Vorhydrolysats und 2,52 g Bis(epoxycyclohexyl)methylcarboxylat wurde der photochrome Farbstoff 1,3,3-Trimethyl-spiro-[indolino-2,3-(3H)-naphtho-(2,1-b)-1,4-oxazin] (0,136 g; 0,415 mM) zugesetzt und das resultierende Gemisch wurde ½ Stunde bei Raumtemperatur gerührt, bis sich der Farbstoff aufgelöst hatte. Darauf wurden 0,286 g eines der in den folgenden Tabellen angegebenen Antioxidationsmittel oder UV-Absorber zugesetzt, worauf weitere 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde. Schließlich wurden noch 1,02 g Vernetzungs-

10 mittel (Isophorondiamin) zugegeben, woran sich ein 5-minütiges Rühren anschloß.  
Nach Filtration durch einen Filter mit einer Porengröße von 1,0 µm wurde die resultierende Beschichtungszusammensetzung mit Hilfe eines Tauchverfahrens auf Mikroskop-Objektträger aus Glas aufgetragen. Die beschichteten Träger wurden in einem Elektroofen bei einer Temperatur zwischen 80 und 110°C 1 bis 6 Stunden lang behandelt.

15

## Beispiel 2

Zu einer Mischung von 5,27 g des in Beispiel 1 beschriebenen Vorhydrolysats und 4,26 g einer Mischung von GPTMS und nanoskaligen SiO<sub>2</sub>-Teilchen (3,3 Gew.-% SiO<sub>2</sub> bezogen auf GPTS-Mischung) sowie von 2,52 g Bis(epoxycyclohexyl)methylcarboxylat wurde der in Beispiel 1 eingesetzte photochrome Farbstoff in der in Beispiel 1 angegebenen Menge gegeben, worauf sich ein ½-stündiges Rühren bei Raumtemperatur bis zur Auflösung des Farbstoffes anschloß. Danach wurde weiter wie in Beispiel 1 vorgegangen.

20 Die wie oben hergestellten Objektträger aus Glas wurden für UV-spektroskopische Messungen eingesetzt. Bestimmt wurden sowohl das photochrome Ansprechen ( $\Delta A_0$ ) als auch die Verblassungs-Halbwertszeit ( $t_{0,5}$ ) unter Verwendung eines UV-Spektrophotometers (HP 8453 UV-VIS) mit einer Leistung von 5 mW/cm<sup>2</sup> und einer Eindunkelungszeit von 20–25 Sekunden.

25 Weiter wurde die Ritzhärte des resultierenden Überzuges mit Hilfe eines modifizierten Vicker-Tests bestimmt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt. In dieser Tabelle werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

TNPP = Tris(p-nonylphenyl)phosphit

30 BHT = 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol

BDPM = Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)methan.

Die UV-Absorber vom Tinuvin®- bzw. Cyasorb®-Typ enthalten Benzotriazol- bzw. Benzophenon-Derivate.

35

40

45

50

55

60

65



TABELLE 1

Gemessenes photochromes Ansprechen ( $\Delta A_0$ ), Verblassungshalbwertszeit ( $t_{0,5}$ ) und Ritzhärte von organisch-anorganischen Komposit-Beschichtungen mit dem photochromen Farbstoff 1,3,3-Trimethyl-spiro-[indolino-2,3-(3H)-naphtho-(2,1-b)-1,4-oxazin] und einem Stabilisator

Stabilisatoren		Meßergebnisse		
Antioxidationsmittel	UV-Absorber	$\Delta A_0$	$t_{0,5}$ [s]	Ritzhärte [g]
TNPP	\	0,655	2,8	10
BDPM	\	0,579	2,8	10
BHT	\	0,531	2,8	10
BHT/SiO <sub>2</sub>	\	0,730	2,0	15
Tetrafluorhydrochinon	\	0,538	2,2	33
\	Ergosterol	0,656	2,6	10
\	Urocansäure	0,555	2,0	18
\	Urocansäure/SiO <sub>2</sub>	0,477	2,0	37
\	Tinuvin 326/SiO <sub>2</sub>	0,175	1,6	16
\	Tinuvin 327/SiO <sub>2</sub>	0,184	1,8	20
\	Tinuvin 328/SiO <sub>2</sub>	0,219	2,0	15
\	Cyasorb UV 5411/SiO <sub>2</sub>	0,211	1,8	18

Die Lichtstabilität der entsprechenden Beschichtungen wurde mit Hilfe von UV-Bestrahlung unter Verwendung einer entsprechenden Vorrichtung mit einer Leistung von 75 mW/cm<sup>2</sup> (Heraeus Suntest CPS) bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 angegeben.

TABELLE 2

Suntest-Untersuchungen von organisch-anorganischen Komposit-Beschichtungen mit dem photochromen Farbstoff 1,3,3-Trimethyl-spiro-[indolino-2,3-(3H)-naphtho-(2,1-b)-1,4-oxazin] und einem Stabilisator. Die angegebene Zeit in Stunden entspricht der Zeit im Suntest, bis zu der die Probe auf 50% des ursprünglichen photochromen Ansprechens ( $\Delta A_0$ ) reduziert wird

Stabilisatoren		Meßergebnisse
Antioxidationsmittel	UV-Absorber	Suntest-Zeit bis zum Zurückgehen des photochromen Ansprechens auf 50%
TNPP	\	30 h
BDPM	\	25 h
BHT	\	27 h
BHT/SiO <sub>2</sub>	\	86 h
Tetrafluorhydrochinon	\	53 h
\	Ergosterol	31 h.
\	Urocansäure	49 h
\	Urocansäure/SiO <sub>2</sub>	112 h
\	Tinuvin 326/SiO <sub>2</sub>	132 h
\	Tinuvin 327/SiO <sub>2</sub>	120 h
\	Tinuvin 328/SiO <sub>2</sub>	133 h
\	Cyasorb UV 5411/SiO <sub>2</sub>	133 h

Nach einer etwa 4-wöchigen Aufbewahrung bei Raumtemperatur im Dunkeln wurden einige der Proben erneut hinsichtlich ihrer Lichtstabilität untersucht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 angegeben.

TABELLE 3

Suntest-Untersuchungen von organisch-anorganischen Komposit-Beschichtungen mit dem photochromen Farbstoff 1,3,3-Trimethyl-spiro-[indolino-2,3-(3H)-naphtho-(2,1-b)-1,4-oxazin] und einem Stabilisator nach ca. vierwöchiger Aufbewahrung im Dunkeln. Die angegebene Zeit in Stunden entspricht der Zeit im Suntest, bis zu der die Probe auf 50% des ursprünglichen photochromen Ansprechens ( $\Delta A_0$ ) reduziert wird

Stabilisatoren		Meßergebnisse
Antioxidationsmittel	UV-Absorber	Suntest-Zeit bis zum Zurückgehen des photochromen Ansprechens auf 50%
TNPP	\	52 h
BDPM	\	47 h
BHT	\	52 h
BHT/SiO <sub>2</sub>	\	108 h
Tetrafluorhydrochinon	\	112 h
\	Ergosterol	68 h
\	Urocansäure	74 h
\	Urocansäure/SiO <sub>2</sub>	152 h

## Patentansprüche

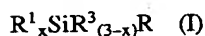
## 1. Photochrome Beschichtungszusammensetzung, umfassend:

(a) ein Silicium-haltiges Vorkondensat, das abgeleitet ist von mindestens einem hydrolysierbaren Silan A mit mindestens einem hydrolysestabilen Rest R, der über eine funktionelle Gruppe X verfügt, die eine thermisch und/oder photochemisch induzierte Polyadditions- oder Polykondensationsreaktion eingehen kann, sowie gegebenenfalls von einer oder mehreren zusätzlichen hydrolysierbaren Verbindungen von Elementen aus der Gruppe Si, Al, Ti, Zr, Ta, Nb, Sn, Zn, W und Ge;

(b) mindestens einen photochromen Farbstoff; und  
(c) mindestens einen Stabilisator.

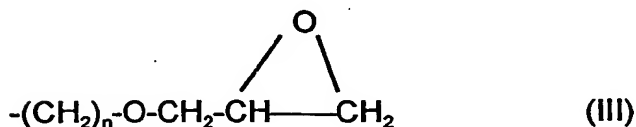
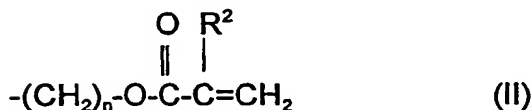
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorkondensat (a) abgeleitet ist von mindestens einem Silan A mit Epoxy- oder (Meth)acrylgruppe X.

3. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Silan A ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin die Reste R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus C<sub>1-4</sub>-Alkoxygruppen, Halogenatomen und Acylgruppen und insbesondere für Methoxy oder Ethoxy stehen, R<sup>3</sup> ein Alkyl- oder Aryl-Rest ist, R wie in Anspruch 1 oder 2 definiert ist und x 1, 2 oder 3 bedeutet.

4. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R ausgewählt ist aus solchen der allgemeinen Formeln (II) und (III):



worin R<sup>2</sup> Wasserstoff oder Methyl bedeutet und n eine ganze Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4, ist.

5. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Silan A 3-Glyci-

doxypropyltri(m)ethoxysilan oder 3-Methacryloxypropyltri(m)ethoxysilan umfaßt.

6. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der photochrome Farbstoff (b) ausgewählt ist aus der Gruppe der Spirooxazine, Spiropyrane, Naphthopyrane, Fulgide und Dihydroindolizine.

7. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der photochrome Farbstoff (b) mindestens ein Spirooxazin oder Naphthopyran umfaßt.

8. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator aus Antioxidationsmitteln und/oder UV-Absorbern ausgewählt ist, insbesondere solchen aus der Gruppe der mit sterisch hindernden Gruppen substituierten Phenole, Hydrochinone, Brenzkatechine, aromatischen Amine und der organischen Phosphite und Phosphonate, der Derivate des Benzophenons, der substituierten Benzotriazole, der in 3-Stellung Phenyl-substituierten Acrylate (Zimtsäure-Derivate), der Salicylate und der Naturstoffe.

9. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator 3-(5-Imidazolyl)acrylsäure und/oder Ergosterol umfaßt.

10. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich nanoskalige Teilchen aus der Gruppe der Oxide, Nitride, Carbide, Silicide, Boride und Carbonitride von Al, Si, Ti, Zr, Hf, W, Ga, Nb, Ta, Sn, Zn und/oder Ge enthält.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie nanoskalige  $\text{SiO}_2$ -Teilchen enthält.

12. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten (b) und (c) bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a), (b) und (c) in den folgenden Mengen anwesend sind:

0,05 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gewichts-% (b);

0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2,5 Gewichts-% (c).

13. Verfahren zum Versehen eines Substrats mit einem photochromen Überzug, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das Substrat eine Beschichtungszusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 12 aufbringt und anschließend thermisch und/oder photochemisch härtet.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungszusammensetzung spätestens unmittelbar vor dem Aufbringen auf das Substrat ein thermischer und/oder photochemischer Härtungskatalysator zugesetzt wird.

15. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Substrat um ein solches aus Kunststoff, Glas, Papier, Textilien, Metall, Holz oder Stein handelt.

16. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat dazu bestimmt ist, einer variierenden Bestrahlung mit sichtbarem und/oder UV-Licht ausgesetzt zu werden.

17. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat aus Schiffs-, Schienenfahrzeugs-, Flugzeug-, Automobil- und Gebäudeverglasung, (Sonnen)brillenglas, Visieren für Helme und optischen Linsen sowie aus dem Dekorbedarf ausgewählt ist.

18. Mit einer photochromen Schicht versehenes Substrat, erhältlich nach dem Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 13 bis 17.